

⑫ 公開特許公報(A) 平4-122419

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 D 53/36  
B 01 J 23/89  
C 07 B 61/00  
C 07 C 19/00  
21/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

G 8616-4D  
A 8017-4G  
7731-4H  
7731-4H

⑭ 公開 平成4年(1992)4月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機ハロゲン化合物の分解処理方法及び分解触媒

⑯ 特 願 平2-241105

⑰ 出 願 平2(1990)9月13日

⑱ 発 明 者 早 田 輝 信 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内  
⑱ 発 明 者 阿 波 傑 士 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内  
⑱ 発 明 者 小 山 昌 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 三 好 秀 和 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機ハロゲン化合物の分解処理方法及び分解触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 有機ハロゲン化合物を気化あるいは霧化する第1の工程、

第1の工程で得られた気体状の有機ハロゲン化合物に特定量の酸素および水分を混合する第2の工程、

第2の工程で得られた気体状の混合物を充填触媒に接触させて有機ハロゲン化合物を分解する第3の工程、

第3の工程で得られたハロゲン化合物を吸収吸着除去する第4の工程、

を具備したことを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解処理方法。

(2) 多孔質担体膜と、該多孔質担体膜に担持せしめられた貴金属触媒成分および贵金属触媒成分とから成る有機ハロゲン化合物の分解触媒であって、

前記貴金属触媒成分は、少なくとも白金あるいはパラジウムを含む

前記贵金属触媒成分は、少なくともニッケルあるいはコバルト、あるいはこれらの酸化物を含んでいることを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解触媒。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、フロンやPCB等の有機ハロゲン化合物の分解処理方法及び分解触媒に関する。

(従来の技術)

従来より有機ハロゲン化合物は化学工業の分野で広く使用されているが、塩素化合物であるPCBは環境への残留性が高く、しかも、人体に対する毒性が極めて強く、また、フッ素化合物であるフロンは、人体には無害なものの大気中のオゾン層を破壊して人体の健康や地球環境に悪影響を及ぼすことが、近年明らかになってきた。

このため、近年、このような有機ハロゲン化合物

を、高温燃焼法、触媒燃焼法、水素化分解法、電子線分解法、ナトリウム分解法等の分解処理方法によって無害化することの検討されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、高温燃焼法は、分解効率が低く多大なエネルギーの供給を必要とするため、装置が大形になって運転コストが高くなるという問題点があり、触媒燃焼法は、高温燃焼法に比べて分解効率が低く、必要エネルギーも少ないので経済性は高いが、分解生成時に発生するハロゲン化物によって触媒が急速に劣化するという問題点があった。また、水素化分解法は、高温燃焼法と同様に分解効率が低く多大なエネルギーの供給を必要とし、更に、ハロゲン化物により装置が腐食する危険性が高いという問題点があった。また、電子線分解法は、分解効率が最も低いこの方法だけでは完全に分解することは困難であり、ナトリウム分解法は、分解効率は高いがナトリウムの取扱いが短くて安全対策が大規模化するという問題点があった。

— 3 —

媒は、多孔質担体層と、該多孔質担体層に担持せしめられた貴金属触媒成分および半金属触媒成分とから成る有機ハロゲン化物の分解触媒であって、

前記貴金属触媒成分は、少なくとも白金あるいはパラジウムを含む、

前記半金属触媒成分は、少なくともニッケルあるいはコバルト、あるいはこれらの酸化物を含んでいることを特徴としている。

(作用)

本発明の分解処理方法は第1～第4の工程を具備し、第1の工程は、有機ハロゲン化物を気化あるいは溶化にして第2の工程に移送する工程である。このため、気体状のものはそのまま移送し、液体状のものは空気等のキャリアガスでバブリングするか、あるいはキャリアガス中にミスト状に吹き込んで搬送し、固体状のものあるいは固体に付着したものは、加熱等の操作で蒸発ガメ化させてキャリアガスで搬送する。

第2の工程は、第1の工程で得られた気体状の有機ハロゲン化物に特定量の酸素および水分を混

本発明は上記した課題を解決する目的でなされ、有機ハロゲン化物を低コストで効率よく安定して分解処理できる分解処理方法及び分解触媒を提供しようとするものである。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

前記した課題を解決するために本発明に係る有機ハロゲン化物の分解処理方法は、

有機ハロゲン化物を気化あるいは溶化する第1の工程、

第1の工程で得られた気体状の有機ハロゲン化物に特定量の酸素および水分を混合する第2の工程、

第2の工程で得られた気体状の混合物を充填触媒に接触させて有機ハロゲン化物を分解する第3の工程、

第3の工程で得られたハロゲン化物を吸収吸着除去する第4の工程、

を具備したことを特徴としている。

また、本発明に係る有機ハロゲン化物の分解触

— 4 —

合する工程である。この工程で供給する酸素の量は、有機ハロゲン化物を完全に酸化するのに必要な酸素量に對しり、1～1.5である。この量は、有機ハロゲン化物の種類や処理温度等により変化するが、好ましくは、1.2～1.7である。また、酸素源として酸素を含む気体であれば種類を問わないが、一般的に空気を使用する。また、触媒活性を制御するために酸素量を制御する必要がある時は、高濃度の酸素を含む気体を使用することが望ましい。

また、この工程で供給する水分の量は、有機ハロゲン化物を完全に水酸化分解するのに必要な水分量に對しり、1～1.5である。この量は、有機ハロゲン化物の種類や処理温度等により変化するが、好ましくは、1.2～1.7である。また、水分源として水分を含むものであれば種類を問わないができるだけ不純物の少ない物が望ましい。また、水分の供給方法としては、キャリアガスで搬送する方法が一般的であるが、液体状の水分を第1の工程のキャリアガス中に直接供給することもでき

— 5 —

— 6 —

る。尚、触媒活性を制御するには、水分量を制御できることが必要である。

第2の工程は、第1の工程で得られた気体状の混合物を触媒層に接触させて有機ハロゲン化物を分解する工程である。この工程に用いられる触媒は、酸化分解と水素化分解の二つの機能を有する。このため、この触媒は、酸化のための貴金属成分および水素化分解のための半金属成分の二つからなる成分によって構成されている。貴金属成分としては、酸化活性から白金あるいはパラジウムが選択され、半金属成分としては、水素化分解活性からニッケルあるいはコバルトが選択される。また、反応温度は800℃以上であることが望ましい。

そして、本発明の触媒は、前記した二つの機能（酸化分解と水素化分解）が同時に働くことにより、二つの効果が期待できる。この効果の1つは、酸化反応で発生する熱が吸熱反応に利用できる。もう1つは、水素化分解反応により、有機ハロゲン化物をガス化することができるので、酸化触媒の、ハロ

ゲンによる被毒を少なくできることである。この場合、触媒層度をできるだけ高くすることにより、後者の機能が促進されるため、触媒の耐熱性を高めることが効果的である。

そこで、本発明の触媒は、耐熱性向上のために二つの施策を行った。1つは、触媒担体の耐熱性向上である。触媒担体は通常表面積の大きな酸化物、例えばアルミナ、チタニア、シリコニア等が使用される。これらの耐熱性は通常ありの程度であるため、800℃以上好ましくは1000℃程度の反応温度では触媒担体は高温により劣化する。そこで、本発明は、助触媒として希土類あるいはアルカリ土類を添加した。2つ目は、貴金属成分の耐熱性向上のためにマブネウムあるいはシリコンを助触媒として添加した。この助触媒は、貴金属成分の表面に位置し、貴金属成分粒子の焼結を防止する。3つ目は、貴金属成分粒子および半金属成分粒子を混合粉化することによって、それぞれの粒子の耐熱性を向上した。

このように、本発明では上記した二つの施策に

— 7 —

— 8 —

よって、触媒のハロゲン化物に対する耐熱性を向上させることができ、また、本発明の触媒により触媒反応槽が単一化されるため装置の小型化を図ることができる。

第3の工程は、第2の工程から流出するハロゲン化物を吸着操作で吸収操作で除去する工程である。ハロゲン化物は通常ハロゲン水素化物であるため、吸着操作は活性炭吸着、吸収操作はアルカリ洗浄が一般的であり、両方の操作を連続して行えば除去効果はさらに向上する。また、活性炭をアルカリ処理することにより活性炭吸着性能を向上させることができる。また、第3の工程の水素化分解層からは、一酸化炭素が生成されることが予想されるため、第3の工程と第4の工程の間に一酸化炭素分解工程を設置することが望ましい。通常、この工程は反応温度に加熱された鉄系触媒層で構成され、一酸化炭素は完全に分解される。

また、第4の工程から排出されるガスの一部は、第1の工程のバブリング用ガスとして使用すること

とができ、できるだけ処理すべきガスを減らすことが有害物を装置外に出さないという観点から望ましい。更に、第1の工程と第2の工程のキャリアガスは、第3の工程と第4の工程から排出される高温ガスと熱交換することによって経済性を高めることができる。

#### （実施例）

以下、本発明を図示の実施例に基づいて詳細に説明する。

本実施例では、第1図に示すような分解処理装置を用いて実験を行った。この図に示すようにこの分解処理装置は、有機ハロゲン化物を気化あるいは蒸化にするバブリング槽1、バブリング槽1で気体状にされたガスに特定量の酸と水分を混合したガスを加熱する予熱槽2、予熱槽2で得られた有機ハロゲン化物の混合ガスを分解する触媒槽3、触媒槽3で得られた有機ハロゲン化物を吸収吸着除去する活性炭吸着塔4、活性炭吸着塔4から排出されたガスを外気に排出する排気5を具備している。

— 9 —

— 10 —

そして、この分解処理装置を用いて有機ハロゲン化合物の分解を行う場合、先ず、有機ハロゲン化合物としてPCBをパイプライン槽1に入れ、キャリア用空気でバブリングしてPCBを含むガスを作る。そして、このガスを酸化用空気と水素化分解用水分7を加えて作られた混合ガス（例えば流量1 l/min、PCB濃度1.0%）を、予熱槽2で400℃程度に加熱した後触媒槽3に供給する。触媒槽3の中には、パラジウム触媒と酸化ニッケル触媒が充填されており、これらの触媒は、例えば直径が3 cm、長さが5 cmである。また、この時、希土類、アルカリ土類、シリコンあるいはこれらの酸化物を少なくとも1つ以上含む助触媒を添加する。そして、触媒槽3から排出されたガスは、活性炭吸着槽4に導入される。この活性炭層は、例えば直径が4 cm、長さが12 cmである。そして、活性炭吸着槽4から排出されたガスは煙突から外気に排出する。尚、前記した実験では、触媒にパラジウム触媒、酸化ニッケル触媒を使用した。これに限らず、白金触媒、酸化

コバルト触媒を使用することもできる。

この装置によって活性炭吸着槽4から排出される排ガス中のPCB濃度は0.1 ppmであった（表1の実施例1参照）。

また、表1の実施例2～21は、前記した装置を用いて有機ハロゲン化合物（実施例2～12はPCB、実施例13～21はフロン（フロン））の種類、酸化用空気量、水素化分解用水分量および触媒の種類を変えて同様の試験を行い、活性炭吸着槽4から排出される排ガス中のPCB濃度あるいはフロン（フロン）濃度を測定した結果を示したものである。このように、表1の実験結果から明らかなように本発明の分解処理方法によれば、PCB濃度はすべて0.5 ppm以下で、フロン（フロン）濃度は10 ppm以下であり、良好な結果が得られた。

また、表2の比較例1～16（比較例1～8はPCB、比較例9～16はフロン（フロン））は、前記した装置を用いて酸化用空気量、水素化分解用水分量および触媒の種類を本発明の場合と

— 1.1 —

— 1.2 —

変えて同様の試験を行い、活性炭吸着槽4から排出される排ガス中のPCB濃度あるいはフロン（フロン）濃度を測定した結果を示したものである。このように、本発明の場合と異なる酸化用空気量、水素化分解用水分量および触媒の種類では、PCB濃度はすべて1 ppm以上で、フロン（フロン）濃度は500 ppm以上であり、本発明に比べてはるかに悪い結果となった。

（以下空白）

— 1.3 —

— 1.4 —

表 1

| 実施例 | ハロゲン<br>化合物名 | 必要酸<br>素量比 | 必要水<br>分量比 | 触媒名   | 排ガス中のPCB/フ<br>ロン<br>濃度<br>(ppm) |
|-----|--------------|------------|------------|-------|---------------------------------|
| 1   | PCB          | 0.6        | 0.6        | Pd-Ni | 0.1                             |
| 2   | PCB          | 0.1        | 0.6        | Pd-Ni | 0.4                             |
| 3   | PCB          | 0.3        | 0.6        | Pd-Ni | 0.2                             |
| 4   | PCB          | 1.0        | 0.6        | Pd-Ni | 0.2                             |
| 5   | PCB          | 0.6        | 0.3        | Pd-Ni | 0.4                             |
| 6   | PCB          | 0.6        | 0.3        | Pd-Ni | 0.2                             |
| 7   | PCB          | 0.6        | 1.0        | Pd-Ni | 0.1                             |
| 8   | PCB          | 0.1        | 0.1        | Pd-Ni | 0.2                             |
| 9   | PCB          | 0.1        | 1.0        | Pd-Ni | 0.2                             |
| 10  | PCB          | 1.0        | 0.1        | Pd-Ni | 0.3                             |
| 11  | PCB          | 0.6        | 0.6        | Pd-Co | 0.3                             |
| 12  | PCB          | 0.6        | 0.6        | Pd-Co | 0.3                             |
| 13  | フロン          | 0.6        | 0.6        | Pd-Ni | 30                              |
| 14  | フロン          | 0.1        | 0.6        | Pd-Ni | 50                              |
| 15  | フロン          | 0.3        | 0.6        | Pd-Ni | 30                              |
| 16  | フロン          | 1.0        | 0.6        | Pd-Ni | 100                             |
| 17  | フロン          | 0.6        | 0.1        | Pd-Ni | 10                              |
| 18  | フロン          | 0.6        | 0.3        | Pd-Ni | 50                              |
| 19  | フロン          | 0.6        | 1.0        | Pd-Ni | 50                              |
| 20  | フロン          | 0.6        | 0.6        | Pd-Co | 100                             |
| 21  | フロン          | 0.6        | 0.6        | Pd-Co | 100                             |

表 2

| 比較例 | ハロゲン化合物名 | 必要酸量比 | 必要水分比 | 触媒名    | 排ガス中のPCB濃度 (ppm) |
|-----|----------|-------|-------|--------|------------------|
| 1   | PCB      | 0.0   | 0.6   | Pd, Ni | 2                |
| 2   | PCB      | 2.0   | 0.6   | Pd, Ni | 1                |
| 3   | PCB      | 0.6   | 0.6   | Pd, Ni | 5                |
| 4   | PCB      | 0.6   | 2.0   | Pd, Ni | 1                |
| 5   | PCB      | 0.6   | 0.6   | Pd     | 200              |
| 6   | PCB      | 0.6   | 0.6   | Pt     | 200              |
| 7   | PCB      | 0.6   | 1.0   | Ni     | 500              |
| 8   | PCB      | 0.6   | 0.6   | Co     | 700              |
| 9   | フロン      | 0.0   | 0.6   | Pd, Ni | 2000             |
| 10  | フロン      | 2.0   | 0.6   | Pd, Ni | 1000             |
| 11  | フロン      | 0.6   | 0.6   | Pd, Ni | 3000             |
| 12  | フロン      | 0.6   | 2.0   | Pd, Ni | 500              |
| 13  | フロン      | 0.6   | 0.6   | Pd     | 3000             |
| 14  | フロン      | 0.6   | 0.6   | Pt     | 4000             |
| 15  | フロン      | 0.6   | 0.6   | Ni     | 5000             |
| 16  | フロン      | 0.6   | 0.6   | Co     | 7000             |

## (発明の効果)

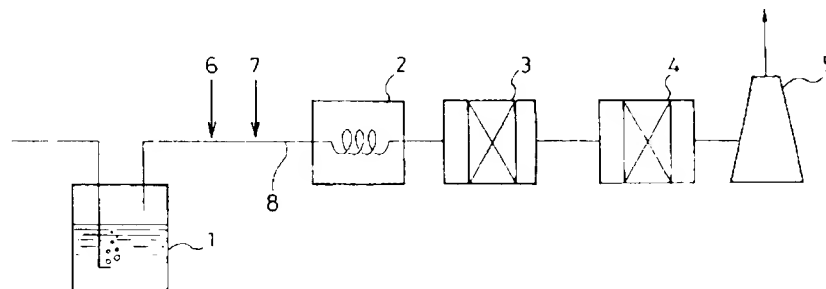
以上、実施例に基づいて具体的に説明したように本発明によれば、酸化触媒と水素化分解触媒とを組合せることによって、従来の触媒方式よりも酸化触媒の有機ハロゲン化合物に対する耐毒性が向上すると共に、水素化分解触媒の活性の向上を図ることができる。従って、経済性に優れ、更に、島嶼で高活性を有すると共に高耐毒性、即ち長時間使用後の触媒性能を著しく改悪することができるので、工業的価値が極めて大きく、また、環境への安全性の向上を図ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例において用いた分解処理装置を示す概略図である。

- 1…バブリング槽
- 2…予熱槽
- 3…触媒槽
- 4…活性炭吸着塔
- 5…煙突

代理人弁護士 三 好 秀 和



第1図